

水滑石层间碘酸根离子的还原性机理研究

王力耕 杨超鸿 郑飞翔 李伟强 倪哲明*

(浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310032)

摘要: 通过 X 射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪表征发现,经水合肼($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)和亚硫酸钠(Na_2SO_3)两种还原剂处理碘酸根插层水滑石的产物分别为碘离子插层的水滑石(ZnAl-I LDHs)和硫酸根离子插层水滑石($\text{ZnAl-SO}_4\text{ LDHs}$)。进一步研究表明, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和水滑石的反应为 D7 模型的核外层扩散反应, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在水滑石微球界面和 IO_3^- 发生反应。而 Na_2SO_3 则先进入了水滑石层间,然后与层间的 IO_3^- 反应,其模型符合 D11 动力学模型。

关键词: 碘酸根; 水滑石; 还原; 机理

中图分类号: O614.24⁺1; O614.3⁺1; O613.44

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)06-1278-09

DOI: 10.11862/CJIC.2014.133

Research on the Reduction Mechanism of Iodate Pillared Hydrotalcite

WANG Li-Geng YANG Chao-Hong ZHENG Fei-Xiang LI Wei-Qiang NI Zhe-Ming*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The iodate pillared hydrotalcite was deoxidized by hydrazine hydrate ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) and sodium sulfite (Na_2SO_3). Detected by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, the products were the iodine ion intercalated hydrotalcite (ZnAl-I LDHs) and sulfate ion intercalated hydrotalcite ($\text{ZnAl-SO}_4\text{ LDHs}$). Furthermore, we found two mechanisms according to the reactions. The $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ deoxidizing the hydrotalcite conforms to the outer core diffusion of D7 dynamics model and the reaction occurs at the hydrotalcite microspheres interface. However, the Na_2SO_3 firstly enters to the interlayer and then reacts with IO_3^- . The model conforms to the D11 dynamic model.

Key words: iodate anion; hydrotalcite; reduction; mechanism

IO_3^- 中的碘元素处于中间氧化态, 它既可以失去电子被氧化成高价态的碘, 也可以获得电子还原为 I^- 或 I_2 。碘酸钾是常见的碘酸盐, 由于其较好的热稳定性而用作食盐加碘剂, 在人体内还原成活性碘, 参与甲状腺素和三碘甲状腺原氨酸的合成, 起到影响甲状腺生理功能的重要作用^[1]。 IO_3^- 在水溶液中的反应人们已经进行了详尽地研究, 如在酸性条件下与 H_2O_2 发生的化学振荡反应。以淀粉为指示剂, H_2O_2 将 IO_3^- 还原成单质碘, 溶液变蓝, 且有氧气放出; 随后 H_2O_2 又将反应生成的单质碘氧化成

IO_3^- , 蓝色消失。这种振荡反应在生命过程中起着重要的作用^[2]。文献检索表明 IO_3^- 在其它化学环境中反应的研究并不充分。

水滑石(LDHs)是一种由层间阴离子和带正电荷层板有序组装而成的阴离子型层状结构材料。其具有层间阴离子可交换性、高表面活性、酸碱性、生物相容性等特点, 应用于废水处理^[3-4]、催化^[5]、药物载体^[6-7]等领域。水滑石层状结构提供特定的化学环境可以使层间离子之间, 层间离子与外界分子离子发生反应。司丽春^[8]等将单体 4-乙烯基苯磺酸钠插

层到镁铝水滑石层间,一定条件下,单体在水滑石层间发生原位聚合反应。Arulraj^[9]等将马来酸盐和延胡索酸盐插层到镍锌水滑石层间,用溴水氧化层间阴离子。Wei^[10]等将两种氨基酸 *L*-半胱氨酸和胱氨酸插层到镁铝水滑石层间,用过氧化氢和溴水两种氧化剂处理得到了不同的产物。水滑石层间的限域化学环境使层间化学反应与水溶液中有明显的差异。本课题组对水滑石限域条件下的反应做了相关研究,如硫代硫酸根插层水滑石的层间的反应^[11]。

目前关于碘酸根插层水滑石的研究很少。本文以碘酸根插层水滑石为对象,用水合肼、亚硫酸钠处理水滑石,研究限域条件下 IO_3^- 还原反应机理,并给出不同的动力学模型,为拓展 IO_3^- 应用范围提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 ZnAl-IO_3 LDHs 和 ZnAl-NO_3 LDHs 水滑石的制备

采用共沉淀法^[12]制备碘酸根插层的水滑石,取 10.70 g (0.05 mol) KIO_3 (AR, 浙江海川化学品有限公司),溶于 100 mL 除 CO_2 去离子水,配制成 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液(A 液);称取 14.87 g (0.05 mol) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 上海美兴化工有限公司)和 9.38 g (0.025 mol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司)溶于 100 mL 除 CO_2 去离子水中(B 液);另取 8.00 g (0.2 mol) NaOH (AR, 杭州萧山化学试剂厂)溶于 100 mL 除 CO_2 去离子水中(C 液)。将 A 液、B 液和 C 液同时缓慢滴加到盛有 100 mL 除 CO_2 去离子水的 500 mL 的圆底烧瓶中,剧烈搅拌,pH 控制在 7.0 ± 0.2 ,待滴加完毕,继续搅拌 30 min,将浆液于 65°C 烘箱内晶化 24 h,砂芯漏斗过滤,用除 CO_2 去离子水洗涤 3 次,在 65°C 下干燥至恒重,得到 ZnAl-IO_3 LDHs。除了不加入 KIO_3 外, ZnAl-NO_3 LDHs 的制备条件与 ZnAl-IO_3 LDHs 完全相同。

1.2 用水合肼还原碘酸根插层的水滑石

称取上述 ZnAl-IO_3 LDHs 1 g 于反应瓶中,取 30 mL 1.7% 的水合肼(AR, 国药集团化学试剂有限公司)于滴液漏斗中,滴加至反应瓶中,反应 2 h。然后用除 CO_2 的去离子水洗涤水滑石 3 次后,于 65°C 下干燥至恒重,研磨得到水合肼还原的碘酸根插层的水滑石,标记为 $\text{N}_2\text{H}_4\text{-ZnAl-IO}_3$ LDHs。

1.3 用亚硫酸钠还原碘酸根插层的水滑石

称取 5.40 g (0.025 mol) Na_2SO_3 (AR, 浙江省永嘉

县化工试剂厂) 配制 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_3 溶液 50 mL 取 1 g ZnAl-IO_3 LDH 溶于 10 mL 去离子水于反应瓶中;接着量取 10 mL 配制好的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_3 溶液,滴加至反应瓶中,反应 2 h。然后用除 CO_2 的离子水洗涤水滑石 3 次后,于 65°C 下干燥至恒重,研磨,得到亚硫酸钠还原的水滑石,标记为 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-ZnAl-IO}_3$ LDHs。

1.4 表征及分析方法

采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154 \text{ nm}$),扫描速度 $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围 $2^\circ \sim 70^\circ$,石墨滤波)测试样品的晶体结构。用 Brucker 公司 Vector22 型傅里叶变换红外光谱仪 (样品/KBr 质量比 1/100,分辨率为 0.2 cm^{-1})对样品进行分析。

1.4.1 水合肼含量的检测

用移液管移取 2 mL 含有水合肼的溶液于碘量瓶中,加一定量的水和足量的 H_2SO_4 (AR, 衢州聚化试剂有限公司),然后用 NaHCO_3 (AR, 温州市化学用料厂)将溶液调到碱性,pH 约为 9。用浓度为 C_{I_2} (约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的碘标液滴至微黄色 30 秒不褪色为终点消耗的碘液 V ,同时进行空白实验,耗碘标液 V_0 。

$$C_{\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{I}_2} \times (V - V_0)}{2 \times 2} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

1.4.2 水滑石层间碘酸根含量的检测

称取 m g 水滑石,置于碘量瓶中,用一定量盐酸(AR, 衢州聚化试剂有限公司)将其完全溶解后,使水滑石层间的离子完全释放出来,加足量的 (20%) KI (AR, 广东汕头市西陇化工厂)溶液后水封,置于暗处 5 min。然后取出加适量去离子水稀释,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 滴定,所用的体积记为 V 。

$$C_{\text{IO}_3} = \frac{V \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-3}}{6 \cdot m} (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$$

1.4.3 亚硫酸钠含量的检测

用移液管移取 2 mL (V_0) 含有亚硫酸钠的溶液于 250 mL 碘量瓶,准确加入 25 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘溶液及适量水,加入 2 mL 盐酸,立即盖上瓶塞,水封,缓缓摇动溶解后,置于暗处放置 5 min。以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈淡黄色时,加入淀粉指示液,继续滴定至蓝色消失即为终点。所消耗的硫代硫酸钠的体积记为 V ,同时做空白试验,所消耗的硫代硫酸钠的体积记为

V_{10}

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{(V - V_1)C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2V_0} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

1.4.4 碘离子含量的检测

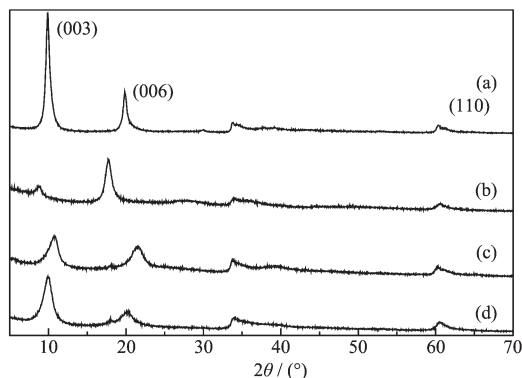
用移液管移取含有 I^- 的水溶液 2 mL (V_0) 于 250 mL 碘量瓶中, 加 100 mL 水稀释, 加 2 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和 2 mL 饱和溴水(AR, 国药集团化学试剂有限公司), 混匀, 放置 5 min, 摇动下加入 5 mL 10% 甲酸钠溶液, 放置 5 min 后加 5 mL 5% 碘化钾溶液, 静置约 10 min, 用浓度 C (约为 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的硫代硫酸钠标准溶液滴定, 至溶液呈浅黄色时, 加 5 mL 0.5% 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色恰好消失为止, 所消耗的硫代硫酸钠的体积记为 V 。

$$C_{\text{I}^-} = \frac{CV}{6V_0} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征分析

ZnAl-NO_3 LDHs、 ZnAl-IO_3 LDHs 和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原 ZnAl-IO_3 LDHs 以及 Na_2SO_3 还原 ZnAl-IO_3 LDHs 的 PXRD 如图 1 所示。由图 1a 可以看出 ZnAl-NO_3 LDHs 呈现出典型的硝酸根离子型 LDHs 的特征衍射, 基线低且平稳, 衍射峰窄且尖, 晶相单一, 层间距 d_{003} 经计算为 0.899 nm , 与文献^[13]一致。 ZnAl-IO_3 LDHs(图 1b)的(003)、(006)晶面衍射峰出现在 $2\theta=8.73^\circ, 17.71^\circ$, 对应的层间距 d_{003} 为 1.02 nm , 较 ZnAl-NO_3 LDHs(图 1a)的层间距大; 说明 IO_3^- 成功插层到了水滑石层间。 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原碘酸根插层的水滑石为图 1c, 其(003)、(006)晶面衍射峰的 $2\theta=10.79^\circ, 21.51^\circ$, 经计算得 $d_{003}=0.831 \text{ nm}$, 其与文献^[14]



(a) ZnAl-NO_3 LDHs, (b) ZnAl-IO_3 LDHs, (c) $\text{N}_2\text{H}_4\text{-ZnAl-IO}_3$ LDHs, (d) $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-ZnAl-IO}_3$ LDHs

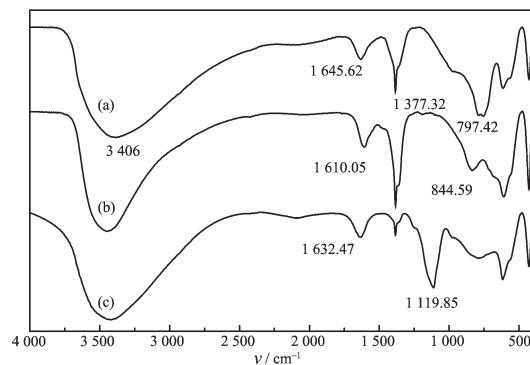
图 1 水滑石的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of hydrotalcite

中的碘离子插层水滑石的层间距相同, 说明水合肼将层间的 IO_3^- 还原为碘离子, 也为制备碘离子插层水滑石提供了另一种方法。而亚硫酸钠还原碘酸根插层的水滑石(图 1d)的(003)、(006)晶面衍射峰的 2θ 分别为 $9.88^\circ, 20.11^\circ$, 层间距 $d_{003}=0.894 \text{ nm}$ 较碘酸根插层水滑石的层间距小, 比水合肼还原后水滑石的层间距大, 与文献^[15]中的硫酸根插层水滑石的层间距一致, 我们认为反应后进入层间的阴离子为 SO_4^{2-} 而不是 I^- 。纵向观察图 1, 发现反应前后水滑石的(110)晶面衍射峰都出现在 $2\theta=60.40^\circ$, 说明 d_{110} 值不变, 反应前后水滑石的层板结构完好未被破坏^[16]。

2.2 红外表征分析

图 2 为碘酸根插层水滑石及其反应后的红外表征图。图 2a 为碘酸根插层的水滑石的红外谱图; 其中 3406 cm^{-1} 左右的宽峰为水滑石层板氢氧根离子和结晶水的 O-H 振动峰; 1645.62 cm^{-1} 的吸收峰为层间水分子 H-O-H 剪式弯曲振动峰; 440.98 cm^{-1} 的尖峰为 LDHs 中 O-M-O 的振动峰; 另外, 在 797.42 cm^{-1} 附近有宽而强的峰, 为 IO_3^- 的 I-O 伸缩振动吸收峰^[17], 证明了碘酸根插层到水滑石层间; 1377.32 cm^{-1} 的吸收峰归属于 CO_3^{2-} 的 C-O 的伸缩振动, 可能由于制备过程中部分 CO_2 溶于水而使得水滑石层间有少量 CO_3^{2-} 。图 2b 为水合肼还原碘酸根插层水滑石的红外谱图, 可以发现在 797.42 cm^{-1} 处的 IO_3^- 的 I-O 吸收峰消失, 说明水合肼将水滑石层间的碘酸根成功还原; H-O-H 剪式弯曲振动峰为 1610.05 cm^{-1} , 较图 2(a)中所对应的 1645.62 cm^{-1} 小, 说明水合肼处理后的水滑石层间的 I^- 与层间水间的氢键作用力减弱 H-O-H 剪式弯曲振动; 844.59 cm^{-1} 为碳酸根的弯曲振动峰。图 2c 中, 滑石



(a) ZnAl-IO_3 LDHs; (b) $\text{N}_2\text{H}_4\text{-ZnAl-IO}_3$ LDHs; (c) $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-ZnAl-IO}_3$ LDHs

图 2 水滑石的 FTIR 图

Fig.2 FTIR spectra of hydrotalcite

层间的碘酸根被亚硫酸钠还原,所以 797.42 cm^{-1} 处的 IO_3^- 的 I-O 吸收峰消失;而在 $1\ 119.85\text{ cm}^{-1}$ 处有尖锐的 SO_4^{2-} 的吸收峰^[15],证实了亚硫酸钠还原碘酸根插层水滑石后得到的是硫酸根插层的水滑石。

3 水合肼和亚硫酸钠还原碘酸根插层水滑石的反应机理研究

XRD 表征和红外表征说明了水合肼和亚硫酸钠还原碘酸根插层水滑石的产物不同,分别为碘离子插层的水滑石和硫酸根插层的水滑石。为此我们进一步探求两个反应的反应机理。

首先假设反应为简单的 LDHs 球形颗粒和液相中的 Na_2SO_3 和 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 反应,其反应属于典型的固液多相反应。等温固液反应的反应速率用反应物的转化率 α 随时间的变化率表示,其微分形式: $r = \frac{d\alpha}{dt} = k'f(\alpha)$, 积分形式: $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k' \int_0^t dt$ 。式中的 α 为转化率, $\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}$, 其中 C_0 和 C 分别为物质反应前后的浓度。Dickinson 等^[18]总结了固液动力学模型 25 个,其中有 9 个是由扩散控制的。本文采用了 4 种动力学模型,其表达式列于下表。

表 1 中 F2 是简单的二级反应,其反应速率和反应物浓度成一定的比例关系,表示整个反应是在颗粒表面或者溶液中进行,速控步骤为边界层扩散或化学反应控制^[10]。R3 表示的是发生在反应芯的球壳上,其化学反应为控制步骤。D11 模型的反应速率受产物的界面转移和扩散影响^[19]。D7 模型为发生在核外层扩散控制的反应,反应物固体是一个三维

的球体,反应产物的增长率和它的浓度成反比例^[20]。

模型中不考虑每次取样体积减小而带来的影响,认为反应前后的条件不变。如果实验数据和这些模型的某一方程能很好地拟合,此拟合直线的斜率即为此反应的速率常数。

3.1 水合肼还原碘酸根插层水滑石的动力学机理研究

以 8 g 水滑石和 300 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水合肼为反应体系。298 K 下,每隔一段时间移取 2 mL 的反应液,检测溶液中水合肼的变化,不同时间的 $(1-\alpha)$ 列于表 2。其中 α 代表反应物的转化率, $1-\alpha$ 则表示剩余反应物浓度和初始浓度的百分比, $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ 表示不同时间转化率的增长率。将不同时间的 $1-\alpha$ 代入上述模型进行拟合,发现 Kröger and Ziegler D7 的动力学模型拟合的效果最好,其表达式为 $k\ln t = [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$, 动力学模型是扩散控制的瞬间表面成核过程。假设固体反应物为均一半径的球体,这个球体被周围的反应物液体包围着,转化率的增长率和产物的浓度成反比例。这和实验得出来的数据变化趋势一致,即当随着反应时间 t 的增大, $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ 逐渐减小,随着反应的进行,水滑石周围的产物浓度增大,使得反应速率的变化逐渐减慢。

3.1.1 温度对反应速率的影响

进一步研究温度对水合肼还原碘酸根插层水滑石的影响。高温条件下水合肼会分解,给实验带来影响,为此选择在 298、308、318、328 K 温度下分别检测水合肼浓度随反应时间变化如图 3 所示。随

表 1 四种动力学模型表达式

Table 1 Expression of the four kinetic models

Notation	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Type of model
F2	$kt = (1-\alpha)^{-1}$	$(1-\alpha)^2$	Second-order kinetics
R3	$kt = 1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$(1-\alpha)^{2/3}$	Two-third-order kinetics
D7	$k\ln t = [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(1-\alpha)^{2/3} [1 - (1-\alpha)^{1/3}]$	Jander, three-dimensional
D11	$kt = [1/(1-\alpha)^{1/3} - 1] + 1/3 [\ln(1-\alpha)]$	$1/3 - (1-\alpha)^{1/3} / (1-\alpha)^{4/3}$	New equation

表 2 298 K 下不同时间的 $(1-\alpha)$ 和 $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$

Table 2 $(1-\alpha)$ and $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$ at different time at 298 K

	2 min	5 min	7 min	10 min	15 min	20 min	25 min
$1-\alpha$	0.951 5	0.888 9	0.855 5	0.832 2	0.817 8	0.808 8	0.802 8
$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$	0.024 2	0.021 1	0.016 4	0.007 7	0.002 9	0.001 8	0.001 2

着温度的升高,水合肼的消耗量逐渐增加,25 min 后浓度没有明显变化,反应基本完成。反应速率随着温度的增加而有所增大。

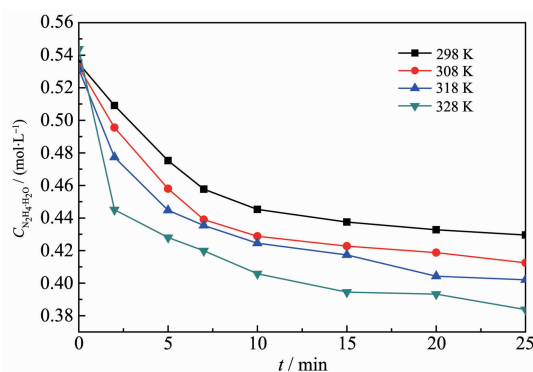


图 3 不同反应温度下 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的浓度变化曲线图

Fig.3 Concentration change of $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ at different temperature

将各反应温度下的数据代入 4 个模型进行线性拟合,得到各个温度下反应的 k 和相关系数 R^2 列于表 3。

从表 3 可以得出,反应速率常数 k 随着温度的升高而增大,说明了升高温度,水合肼还原碘酸根插层水滑石的速率加快,减少了反应时间。观察 D7 的 R^2 发现,温度在 328 K,其值最小,可能由于水合肼自身分解,给实验带来了一定的误差。

通过拟合,求出不同温度下的表观速率常数 (k),结合 Arrhenius 方程,可以得到反应的活化能。

$$k = A \exp[-E_a/(RT)]$$

其中 T 为反应温度, R 为气体常数, E_a 为表观活化能, A 为表观指前因子。将上等式两边同时取对数

得到:

$$\ln k = -E_a/(RT) + \ln A$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,拟合得到直线如图 4 所示,直线的斜率为表观活化能 $E_a = 11.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。前大量研究表明^[21-23],当 E_a 表观活化能的值小于 $30.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,反应为扩散控制;表观活化能大于 $42.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,为反应控制。由 Arrhenius 方程算出的 E_a 为 $11.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,小于 $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明了水滑石和水合肼反应为扩散控制,这和 D7 动力学模型得出的结论一致。

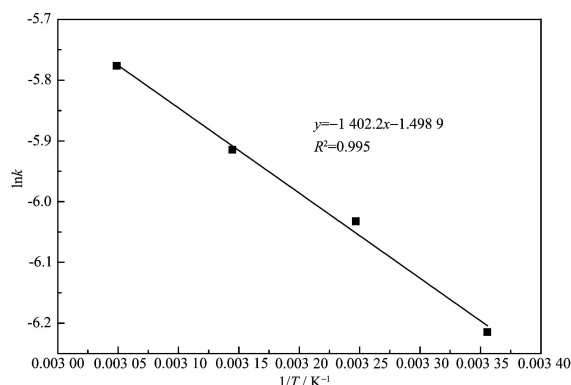


图 4 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 还原 ZnAl-IO_3 LDHs 的阿伦尼乌斯曲线图

Fig.4 Arrhenius plot for the reduction of ZnAl-IO_3 LDHs by $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

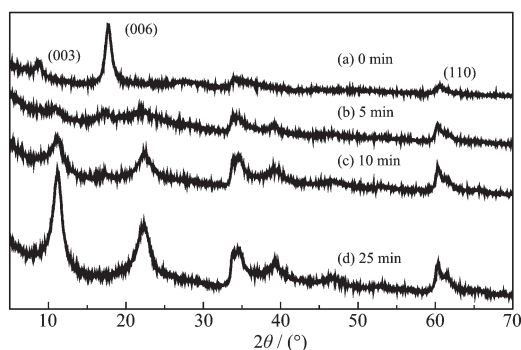
3.1.2 水合肼还原碘酸根插层水滑石的机理

在不同反应时间下,取出部分水滑石进行 XRD 表征如图 5。通过对比图 5(a)、(b)、(c)、(d)发现,碘酸根插层水滑石的 (003)、(006) 的晶面衍射峰 $2\theta = 8.73^\circ, 17.71^\circ$ 的衍射峰随着反应的进行逐渐减弱,而

表 3 不同温度的动力学模型的拟合数据及回归系数

Table 3 Fitting data and regress coefficients (R^2) of the four kinetic models at different temperature

Run No.	$C_{0(\text{N}_2\text{H}_4)} / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$m_{(\text{ZnAl-IO}_3\text{LDH})} / \text{g}$	T / K	R3		F2	
				k_1 / min^{-1}	R^2	k_2 / min^{-1}	R^2
1	0.507	7.98	298	0.001 9	0.685 2	0.007 7	0.730 1
2	0.503	7.95	308	0.001 8	0.718 8	0.007 9	0.759 9
3	0.505	8.01	318	0.002 1	0.845 6	0.008 1	0.870 0
4	0.509	8.05	328	0.001 8	0.900 1	0.008 0	0.913 4
Run No.	$C_{0(\text{N}_2\text{H}_4)} / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$m_{(\text{ZnAl-IO}_3\text{LDH})} / \text{g}$	T / K	D11		D7	
				k_3 / min^{-1}	R^2	k_4	R^2
1	0.507	7.98	298	0.000 1	0.857 8	0.002 0	0.987 4
2	0.503	7.95	308	0.000 1	0.851 6	0.002 4	0.984 4
3	0.505	8.01	318	0.000 2	0.932 6	0.002 7	0.985 4
4	0.509	8.05	328	0.000 2	0.937 0	0.003 2	0.965 0

图5 ZnAl-IO₃ LDHs 和 N₂H₄·H₂O 反应过程的 XRD 图Fig.5 XRD patterns for reduction of ZnAl-IO₃ LDHs by N₂H₄·H₂O

碘离子插层水滑石的 (003)、(006) 的晶衍射峰 $2\theta = 10.79^\circ, 21.51^\circ$ 逐渐增强, 说明了水合肼还原后的水滑石的 (003) 峰明显往衍射角大的方向偏移, 即 $d(003)$ 明显减小, 层间的碘酸根逐渐减少, 反应产物碘离子进入了水滑石层间平衡了层板的正电荷。反应 10 min (图 5c) 仍存在较为明显的 IO₃⁻ 的信号峰, 25 min (图 5d) 时已检测不出 IO₃⁻ 的存在, 反应基本完全。此外, 水合肼还原水滑石的反应中间产物和最终产物的 (110) 晶面衍射峰均出现在 60.3° , 与反应物碘酸根插层的水滑石的相一致, 即晶胞参数 a 未改变, 说明反应过程中水滑石的层板结构没有破坏^[16]。

同时我们每隔一段时间取出反应过程中的水滑石, 烘干后, 用碘量法检测其层间的碘酸根含量变化如下图 6。观察图发现其水滑石层间的碘酸根含量逐渐减少, 到 25 min 时碘酸根含量基本为零, 证实了 25 min 左右反应基本完全。

由上实验推出了水合肼还原碘酸根插层水滑石的机理如图 7。体系为水滑石固体和水合肼溶液, 水滑石为均一的球体, 水合肼均匀地分布在水滑石

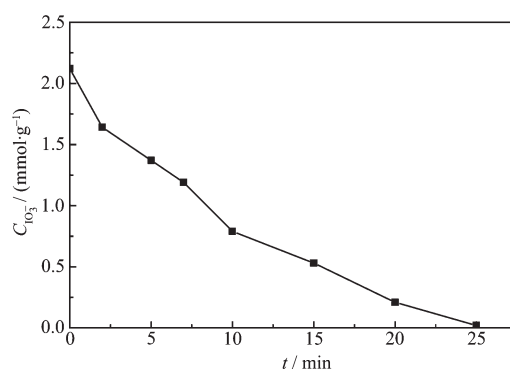
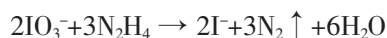


图6 水滑石层间碘酸根的变化曲线

Fig.6 Change of iodine content of LDHs interlayer

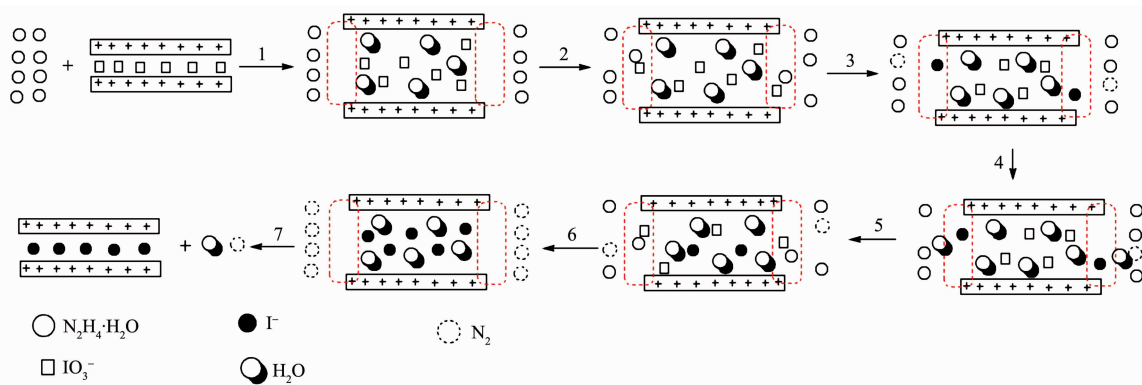
周围。简单描述为, 水滑石层间的 2 分子 IO₃⁻ 和水合肼反应生成了 I⁻, 由于水滑石层间的阴离子量减少, 为了平衡水滑石层板的电荷, I⁻ 进入了水滑石层间形成了 ZnAl-ILDHs。



ZnAl-IO₃ LDHs 和水合肼反应分为以下几个步骤: (1) ZnAl-IO₃ LDHs 溶液中, 水扩散到 ZnAl-IO₃ LDHs 层间, 使得 ZnAl-IO₃ LDHs 的层间距增大, IO₃⁻ 与层板的作用力减弱, IO₃⁻ 在层间的自由度增大。 (2) 中性的水合肼溶液包围着水滑石, 与其层间边缘的 IO₃⁻ 反应。 (3) 反应后所得的 I⁻ 为了平衡层板的电荷而进入了水滑石层间, 另一种反应产物氮气进入溶液中。 (4) 水滑石边缘的 IO₃⁻ 的浓度降低, 使得水滑石层板中间的 IO₃⁻ 向边缘扩散。 (5) IO₃⁻ 以上面的方式继续和水合肼反应。 (6) 直到水滑石层间的 IO₃⁻ 完全反应。 (7) 得到碘离子插层的水滑石。

3.2 亚硫酸钠还原碘酸根插层水滑石的机理研究

为了进一步研究亚硫酸钠还原碘酸根插层水滑石的机理, 将反应中间产物和最终产物进行 XRD 表征 (图 8)。

图7 ZnAl-IO₃ LDHs 和 N₂H₄·H₂O 反应过程示意图Fig.7 Schematic representation of reduction process of ZnAl-IO₃ LDHs by N₂H₄·H₂O

通过观察图 8 发现, 反应中间产物 (图 8b) 的 (003) 衍角度较 ZnAl-IO₃ LDHs 的衍射角度低, 经计算得层间距为 1.05 nm, 其值大于最终产物 (图 8c) 的层间距 0.894 nm。有可能是亚硫酸根进入了水滑石层间, 与层间的碘酸根发生反应。

水滑石层间发生的反应为:

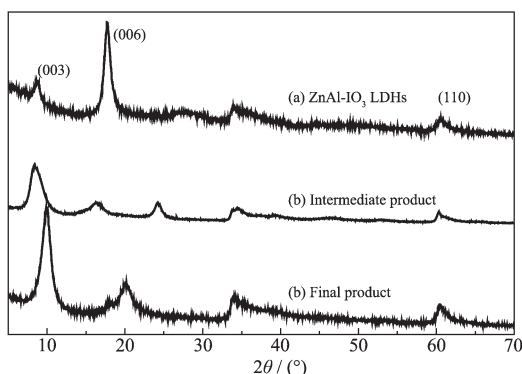
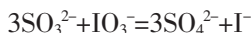


图 8 亚硫酸钠和水滑石反应的 XRD 图

Fig.8 XRD patterns for reduction of ZnAl-IO₃ LDHs by Na₂SO₃

将中间产物和最终产物做 FTIR 红外检测如图 9。图 9a 中, 在 989.30 cm⁻¹ 和 683.82 cm⁻¹ 处出现了 SO₃²⁻ 的 ν_s 和 ν_{as} 的吸收峰, 1 119.23 cm⁻¹ 为 SO₄²⁻ 的 ν_s 振动。SO₃²⁻ 的 ν_s 和 ν_{as} 的吸收峰强度随着反应进

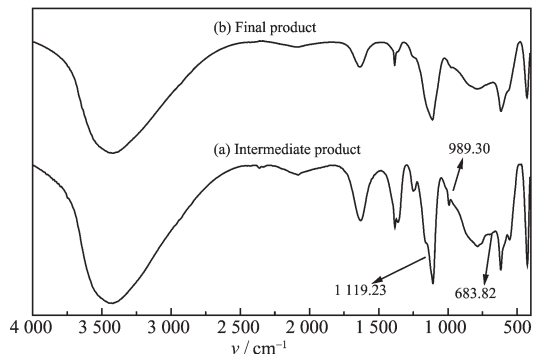


图 9 亚硫酸钠和水滑石反应的 FTIR 谱图

Fig.9 FTIR spectra for reduction of ZnAl-IO₃ LDHs by Na₂SO₃

行而消失, 进一步得出 SO₃²⁻ 进入了水滑石层间与 IO₃⁻ 发生了反应, 反应生成的 SO₄²⁻ 留在层间, 得到 ZnAl-SO LDHs。

通过检测溶液中亚硫酸根的变化 (图 10), 观察数据发现 5 min 后的亚硫酸根浓度变化减小, 同时在溶液中检测到了碘离子的存在, 说明有部分的亚硫酸根进入层间, 亚硫酸根和碘酸根发生氧化还原反应生成了硫酸根。由于亚硫酸根和碘酸根不断地消耗, 使得层板间的负电荷减少, SO₄²⁻ 的电荷密度较 I⁻ 的大, 为了平衡金属层板的正电荷, SO₄²⁻ 优先留在层间, 得到了 ZnAl-SO₄ LDHs。

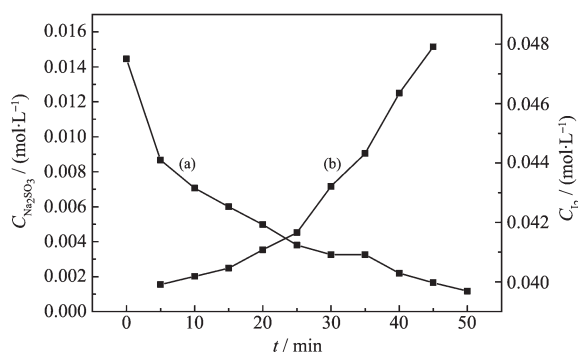


图 10 溶液中亚硫酸钠和碘离子含量的变化曲线

Fig.10 Variation curves of sodium sulfite and iodine ion content in solution

3.2.1 亚硫酸钠还原碘酸根插层水滑石的机理

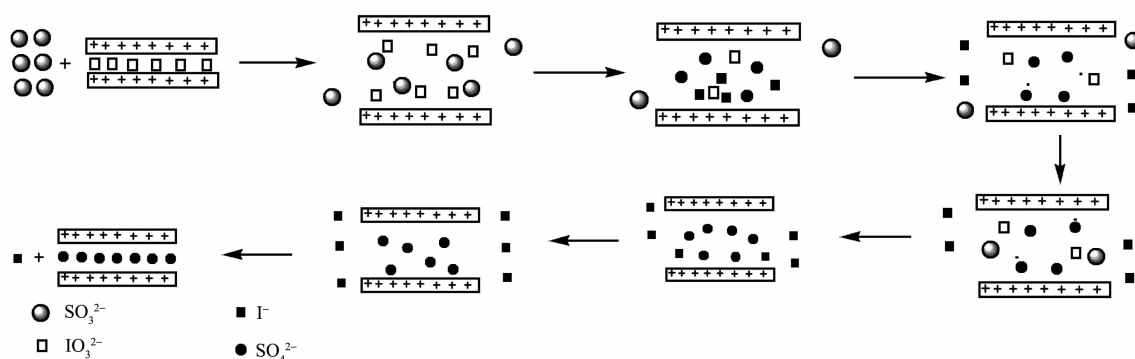
常温 298 K 下, 对其动力学模型进行线性拟合如表 4, 发现 D11 的动力学模型拟合的效果最好, 其表达式为 $kt = [1/(1-\alpha)^{1/3} - 1] + 1/3[\ln(1-\alpha)]$, α 代表反应物的转化率, $1-\alpha$ 则表示反应物的剩余量, 产物碘离子的界面转移和扩散影响着这个反应速率。

将亚硫酸钠还原碘酸根插层水滑石的机理描述如图 11: (1) ZnAl-IO₃ LDHs 进入 Na₂SO₃ 溶液中, 溶液中的 SO₃²⁻ 进入了 ZnAl-IO₃ LDHs 层间, 使得 ZnAl-IO₃ LDHs 的层间距增大。 (2) SO₃²⁻ 在层间与同样带负电荷的阴离子 IO₃⁻ 分别被带正电荷的层板所吸引, 减小了负电荷间的相互排斥, 使得 SO₃²⁻ 和

表 4 298 K 下动力学模型的拟合数据及回归系数

Table 4 Fitting data and regress coefficients (R^2) of the four kinetic models at 298 K

Run No.	$C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$m_{(\text{ZnAl-IO}_3 \text{ LDH})} / \text{g}$	T / K	R3		F2	
				k_1 / min^{-1}	R^2	k_2 / min^{-1}	R^2
1	0.015	8.05	298	0.001	0.917 9	14.31	0.924 7
Run No.	$C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$m_{(\text{ZnAl-IO}_3 \text{ LDH})} / \text{g}$	T / K	D11		D7	
				k_3 / min^{-1}	R^2	k_4	R^2
1	0.015	8.05	298	0.062 8	0.981	0.112 4	0.969 1

图 11 ZnAl- IO_3 LDHs 和 Na_2SO_3 反应过程示意图Fig.11 Schematic representation of reduction process of ZnAl- IO_3 LDHs by Na_2SO_3

IO_3^- 得以反应。(3) 反应生成的产物 SO_4^{2-} 带电荷量电荷密度较 I^- 的大,所以留在层间。(4) 水滑石层间的 SO_3^{2-} 浓度降低,使得水溶液中的 SO_3^{2-} 会继续进入水滑石层间与 IO_3^- 反应,所以后来溶液中的 SO_3^{2-} 浓度缓慢降低。(5) 水滑石层间的 IO_3^- 完全反应,得到 ZnAl- SO_4 LDHs。

4 结 论

用共沉淀法制备碘酸根插层的水滑石,分别用水合肼和亚硫酸钠处理碘酸根插层的水滑石后得到碘离子和硫酸根插层的水滑石。对其动力学模型拟合,得出水合肼还原碘酸根插层的水滑石为 D7 动力学模型,即发生在核外层的扩散控制的反应;用亚硫酸钠还原的碘酸根插层水滑石为 D11 动力学模型,其产物的界面转移和扩散影响着反应速率。

对其机理进行研究,水合肼还原的机理为水滑石层间的 2 分子 IO_3^- 和水合肼反应在固液界面反应生成了 I^- ,由于碘酸根和水合肼反应后,水滑石层间的阴离子量减少,为了平衡水滑石层板的电荷, I^- 进入了水滑石层间形成了 ZnAl-I LDHs。而亚硫酸钠还原的机理为亚硫酸根进入层间,层板正电荷作用下, SO_3^{2-} 内部电荷重新分配, SO_3^{2-} 与 IO_3^- 发生反应,生成硫酸根和碘离子,由于 SO_4^{2-} 的带电荷量电荷密度较 I^- 的大,为了维持电荷平衡, I^- 被 SO_4^{2-} 排斥到溶液中,所以得到了 ZnAl- SO_4 LDHs。

参考文献:

- [1] MA Wei-Xing(马卫兴). *Spectrosc. Spectr. Anal.*(光谱与光谱分析), **1999**,**19**(5):763-764
- [2] SONG Tian-You(宋天佑), XU Jia-Ning(徐家宁), CHENG

- Gong-Zhen (程功臻), et al. *Inorganic Chemistry: Vol.2. 2nd Ed.*(无机化学:下册). Beijing: Higher Education Press, **2010**:607-635
- [3] Zhou J B, Yang S L, Yu J G, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, **192**(3):1114-1121
- [4] Reis M J, Sliverio F, Tronto J, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**,**65**:487-492
- [5] Baikousia M, Stamatib A, Louloudib M, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2013**,**75-76**:126-133
- [6] Miao Y E, Zhu H, Chen D, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, **134**:623-630
- [7] Chakraborty J, Roychowdhury S, Sengupta S, et al. *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S.*, **2013**,**33**:2168-2174
- [8] SI Li-Chun(司丽春), WANG Ge(王戈), CAI Fu-Li(蔡福丽), et al. *Chinese Sci. Bull.*(科学通报), **2004**,**18**(49):1840-1844
- [9] Arulraj J, Rajamathi J T, Prabhu K R, et al. *Solid State Sci.*, **2007**,**9**(9):812-816
- [10] Wen M, Shi Z Y, Evans D G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**:2102-2109
- [11] WANG Li-Geng(王力耕), YUAN Ting(袁庭), LI Yuan(李远), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**,**28**(2):273-282
- [12] Cao F, Wang Y J, Ping Q N. *Int. J. Pharm.*, **2011**,**404**(1-2): 205-256
- [13] XIA Sheng-Jie(夏盛杰), NI Zhe-Ming(倪哲明), YU Shang-Qin(于尚琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(10):1748-1752
- [14] Prasanna S V, Vishnu Kamath P, Shivakumara C. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2010**,**344**:508-512
- [15] Thoms N, Rajamathi M. *Langmuir*, **2009**,**25**(4):2212-2216
- [16] DUAN Xue(段雪), ZHANG Fa-Zhi(张法智), et al. *Poor Layer Assembly and Functional Materials*(插层组装与功能材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2007**.
- [17] Pracht G, Lutz H D. *Thermochim. Acta*, **2000**,**354**:153-160
- [18] Dickinson C F, Heal G R. *Thermochim. Acta*, **1999**,**340-341**:

- 89-103
- [19]Markus H, Fugleberg S, Valtakari D, et al. *Hydrometallurgy*, **2004**,**73**(3/4):269-282
- [20]Luo Q, An X H, Pan Y B, et al. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2010**,**35**:7842-7849
- [21]Ho Y S, Ng J C Y, McKay G. *Separ. Purif. Methods*, **2000**,**29**:189-232
- [22]Lazaridis N K, Asouhidou D D. *Water Res.*, **2003**,**37**:2875-2882
- [23]Lü L, He J, Wei M, et al. *Water Res.*, **2007**,**41**:1534-1542